

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

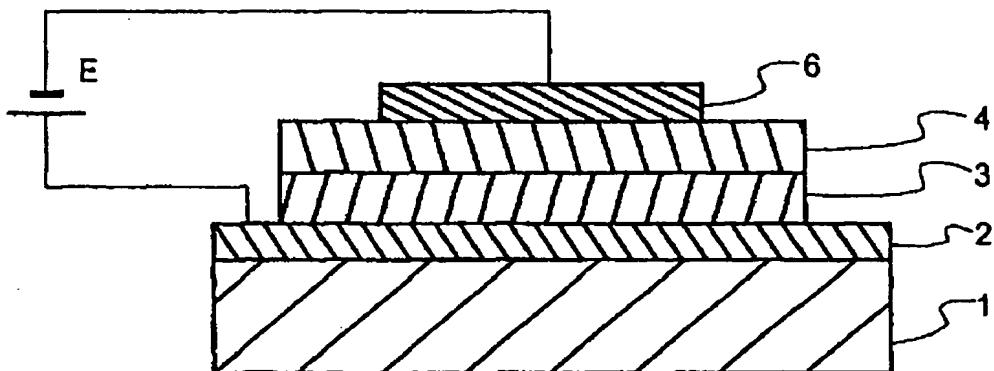


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H05B 33/22, 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/10366
		(43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03390		(81) 指定国 CN, KR, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年6月25日(25.06.99)		添付公開審査類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/242567 1998年8月13日(13.08.98) JP		
(71) 出願人 ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 荒井三千男(ARAI, Michio) 鬼塚 理(ONITSUKA, Osamu) 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 石井陽一(ISHII, Yoichi) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称 有機EL素子



(57) Abstract

An organic EL device having merits which organic and inorganic materials have, a high efficiency, and a long life, and produced at low cost, wherein a couple of a hole injection electrode (2) and an electron injection electrode (6) are provided, an organic layer concerning a light-emitting function is provided between the electrodes, a light-emitting layer (4) containing a conjugated polymer is included in the organic layer, and an inorganic insulating hole injection layer (3) is provided between the light-emitting layer (4) and the hole injection electrode (2) or an inorganic insulating electron injection layer is provided between the light-emitting layer (4) and the electron injection electrode (6).

(57)要約

本発明の有機EL素子は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することを目的とし、これを達成するために、一对のホール注入電極2と電子注入電極6と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記有機層には共役ポリマーを有する発光層4を有し、この発光層4とホール注入電極2との間には無機絶縁性ホール注入層3を有するか、発光層4と電子注入電極6との間には無機絶縁性電子注入層を有する構成とした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リビテンシュタイン	SG スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT ルトニア	SZ スワジ兰ド
BB ベルバトス	GD グレナダ	LU ルクセンブルク	TD チャード
BE ベルギー	GE クルジア	LV ラトヴィア	TG トーゴー
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TJ タジキスタン
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TZ タンザニア
BI ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TR トルコ
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	UG ウガンダ
CP 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	US 米国
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UZ ウズベキスタン
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	VN ヴィエトナム
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	YU ユーゴスラビア
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	ZA 南アフリカ共和国
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	ZW ジンバブエ
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

## 有機EL素子

## 技術分野

5 本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機／有機接合構造に関する。

## 背景技術

10 有機EL素子は、ガラス上に大面積で素子を形成できるため、ディスプレー用等に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITO等の透明電極を形成し、その上有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しあつ強い発光を示すたとえばAlq<sub>3</sub>材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

15 これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

20 2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造も高分子や混合系で報告されている。

図4および図5に、有機EL素子の代表的な構造を示す。

25 図4では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間

に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしている。

図5では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15と電子輸送層16が形成され<sup>5</sup>ている。

これら有機EL素子においては、共通して、信頼性が問題となっている。すなわち、有機EL素子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和<sup>10</sup>性にも問題がある。また、有機薄膜の劣化もLED、LDに較べると著しく大きいという問題を有している。

電界発光(EL)素子は、電界の影響により発光する。このようなELを構成する半導体層での作用は、一対の電極から半導体に注入される電子-ホール対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaPおよび同様なIII族-V<sup>15</sup>族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレイへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られている。そして、このような無機半導体のなかでもZnSが最も有用である。しかしながら、この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題がある。ZnSに係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通って1種のキャリヤが加速されることにより、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることであると考えられる。

有機材料の中、アントラセン、ペリレン、そしてコロネンのような単体芳香族<sup>25</sup>分子(simple aromatic molecules)はエレクトロルミネセンスを示すことが知

られている。

これらの材料の実用上の問題点としては、ZnSと同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層 (current-injecting electrode layers)との接合が困難なことである。

5 有機材料の昇華などの技術は、得られる層が軟らかく、再結晶し易いという問題を有している。

好適に改質された芳香族化合物のラングミュアーブロジェット (Langmuir-Blodgett) 蒸着等の技術は膜の品質の劣化、能動物質の希釈、さらには、製造コストの高騰を招く。

10 アントラセンを利用した電界発光素子は、米国特許第3621321号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つ低ルミネンスであるという不都合を有している。

改良した素子を提供しようとして、米国特許第4672265号は、発光層として二層構造を有する電界発光素子を記載している。

15 しかしながら、前記二層構造に提案されている物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

特開平10-92576号公報には、少なくとも1種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第1の表面と接する第1の接触層および半導体層の第2の表面と接する第2の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリヤが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリヤを有している電界発光素子が記載されている。

また、共役ポリマー自体も知られており、例えば、光学変調器へのそれらの利用が欧州特許出願第0294061号で検討されている。その場合、ポリアセチ

レンが第1および第2の電極間の変調構造におけるアクティブ層として使用されている。光学変調効果をもたらすアクティブ層に空間電荷領域を形成するように電極の1つとアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。ところが空間電荷層が存在するために、その崩壊により発光を行う電子／正孔対の形成が実現不能にされる。従って、そのような構造はエレクトロルミネセンスを示すことができない。いずれにせよ、欧州特許出願第0294061号においてエレクトロルミネセンスが発揮されるということは、光学変調効果がそれによって破壊されるのでまったく望ましくない。

このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無機p型半導体に置き換えた有機／無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で従来素子の有機ELを超える特性を得ることが極めて困難であった。

15

#### 発明の開示

本発明の目的は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することである。

すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

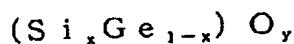
20 (1) 一対のホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関する有機層とを有し、

前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、

この発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入層を有する有機EL素子。

25 (2) 前記無機絶縁性ホール注入層は、

主成分の酸化物が



と表したときに、

$$0 \leq x \leq 1,$$

5             $0.2 \leq y \leq 1.99$

である上記（1）の有機EL素子。

(3) 前記無機絶縁性ホール注入層は、前記主成分に加えて仕事関数4.5  
～5.5eVの酸化物を含有する上記（1）または（2）の有機EL素子。

(4) 前記無機絶縁性ホール注入層は、  
10 さらに炭素および／または窒素を、前記主成分に対して30at%以下含有する  
上記（1）～（3）のいずれかの有機EL素子。

(5) 一対のホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能  
に関与する有機層とを有し、

前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、  
15 この発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子注入層を有する有機EL  
素子。

(6) 前記無機絶縁性電子注入層は、  
電子親和力3.5eV以下の金属酸化物を主成分とし、これにシリコンおよび／  
またはゲルマニウムの酸化物、窒化物、炭化物の1種または2種以上を含有する  
20 上記（5）の有機EL素子。

(7) 上記（2）～（4）のいずれかの無機絶縁性ホール注入層を有する上  
記（5）または（6）の有機EL素子。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の有機EL素子の第1の基本構成を示す概略断面図である。  
25 図2は、本発明の有機EL素子の第2の基本構成を示す概略断面図である。

図3は、本発明の有機EL素子の第3の基本構成を示す概略断面図である。

図4は、従来の有機EL素子の構成例を示した概略断面図である。

図5は、従来の有機EL素子の他の構成例を示した概略断面図である。

## 5 作用

本発明の有機EL素子において、発光層に用いられる共役ポリマー (Conjugated Polymer) はポリ(p-フェニレンビニレン) であるのが好ましい。また、好ましくはポリマー膜は、概ね 10 nm から 5 μm の範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは 1 eV から 3..5 eV の範囲で半導体バンドギャップを有する。また、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合は、膜内に存在する共役ポリマー中での電荷移動を確保するのに十分なものであることが望ましい。

共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極在 π 電子系を有するポリマーを意味する。この非極在化した π 電子系は半導体特性をポリマーに付与し、また、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリヤを担持する能力をポリマーに与えるものである。

そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1, の第 37 頁～第 46 頁で検討されている。

有機EL素子は、ホール注入電極およびホール注入層は、ポリマー膜に正の電荷キャリヤを注入し、電子注入電極および電子注入層は、ポリマー膜に負の電荷キャリヤを注入する。これらの電荷キャリヤは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。このため、ホール注入電極は高い仕事関数を有するように、また、電子注入電極は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。

所望のエレクトロルミネセンスを得るために、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことが好ましい。欠陥はエレ

トロルミネセンス作用を阻害する。

少なくとも一層は形成される無機絶縁性のホール注入層、または電子注入層は、電荷注入材に加えて、電子対ホールのエレクトロルミネセンス層への注入比を制御し、且つ放射崩壊が無機絶縁性ホール注入層、電子注入層から離れて生じることを確実にするのに役立つ。

共役ポリマーの膜は、好ましくは、单一共役ポリマーあるいは共役ポリマーのセグメントを含む單一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーの膜は、共役ポリマーまたはコポリマーと別の適當なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

10 ポリマー膜のさらに好ましい特徴は以下の通りである。

(i) ポリマーは酸素、湿度、高温にさらされることに対して安定である。

(ii) ポリマー膜は良好な下地層との間の接着性、温度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、並びに縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有する。

15 (iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン／原子移動工程に対して回復性がある。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子は、一対のホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する有機層とを有し、前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、この発光層とホール注入電極および／または電子注入電極との間には無機絶縁性ホール注入層および／または無機絶縁性電子注入層を有する。

電子注入電極材料は、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等

の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、あるいはこれらの酸化物等を用いることが好ましい。また、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属の酸化物、フッ化物でもよい。合金系としては、例えばAg·Mg (Ag : 0.1~50at%)、Al·Li (Li : 0.01~12at%)、In·Mg (Mg : 50~80at%)、Al·Ca (Ca : 0.01~20at%) 等が挙げられる。電子注入電極層にはこれらの材料からなる薄膜、それらの2種類以上の多層薄膜が用いられる。

電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。

電子注入電極の上には、さらに補助電極（保護電極）を設けてよい。

補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまう等といった弊害が生じてくる。

補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

電子注入電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50~500nm程度とすればよい。

ホール注入電極材料は、ホール注入層へホールを効率よく注入することができ

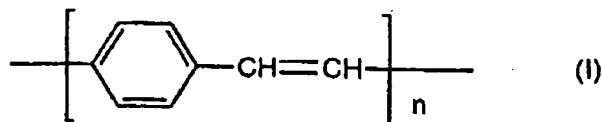
るものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、  
錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(ZnO)、酸  
化インジウム( $In_2O_3$ )、酸化スズ( $SnO_2$ )および酸化亜鉛( $ZnO$ )の  
いずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成か  
5 ら多少偏倚していてもよい。 $In_2O_3$ に対する $SnO_2$ の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、ZnOでの $In_2O_3$ に対する $ZnO_2$ の混合比は、通常、12～32wt%程度である。

ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン( $SiO_2$ )を含  
有していてもよい。酸化シリコン( $SiO_2$ )の含有量は、ITOに対する $SiO_2$ のmol比で0.5～1.0%程度が好ましい。 $SiO_2$ を含有することにより、  
10 ITOの仕事関数が増大する。

光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光  
光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上である  
ことが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、  
15 発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、  
その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生  
じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問  
題がある。

20 発光層は、共役ポリマーを有する。発光層の共役ポリマーは、好ましくは、下  
記式(I)のポリ(p-フェニレンビニレン)[PPV]であり、下記式におい  
て、フェニレン環は、必要に応じて各々独立してアルキル(好適にはメチル)、  
アルコキシ(好適にはメトキシ若しくはエトキシ)、ハロゲン(好適には塩素若  
しくは臭素)またはニトロのなかから選択される1つあるいはそれ以上の置換基  
25 を有していてもよい。



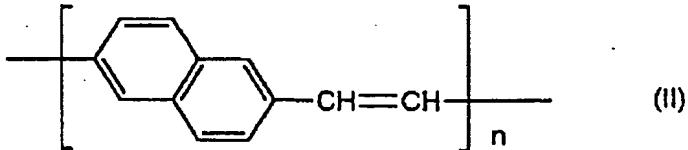
5

ポリ（p-フエニレンビニレン）から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係る有機EL素子の共役ポリマーとして使用されるのに適している。

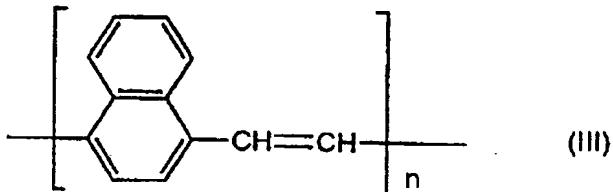
以下にそのような誘導体の典型例を示す。

- 10 (i) 式 I のフェニレン環を縮合環系に置き換える、例えば、フェニレン環をアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下の式 (II) ~ (IV) に示すような構造のポリマー。

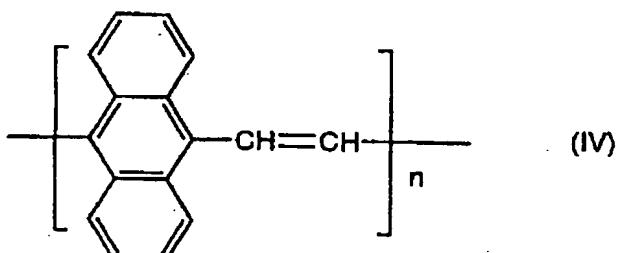
15



20



5



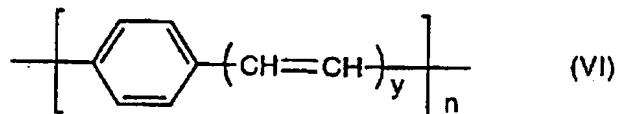
これらの多環系もまた、前記フェニレン環に関して説明した1種または2種以上の置換基を有してもよい。

- (ii) フェニレン環をフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、  
 10 以下の式 (V) に示すような構造のポリマー。

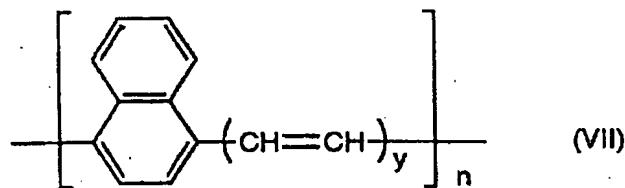
15

上記フラン環もフェニレン環に対して、前記フェニレン環に関して説明した1種または2種以上の置換基を有してもよい。

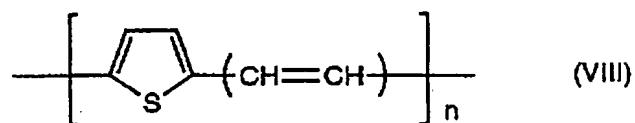
- (iii) 各々のフェニレン環（若しくは上記(i)あるいは(ii)において説明した他の環系）の1つに結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる、  
 20 以下の式 (VI) ~ (VIII) に示すような構造のポリマー。



25



5



10

前記各構造式において、 $y$ は2、3、4、5、6または7を示す。また、通常、 $n = 3 \sim 1\,000$ 程度である。

同様に、これらの環系は前記フェニレン環に関して説明した種々の置換基を有してもよい。

15 これらの種々の異なるPPV誘導体は異なる半導体エネルギーギャップを有する。従って、半導体エネルギーギャップの異なるPPVを適宜選択、混合することにより、全可視スペクトル部にわたって異なる波長で発光する電界発光素子を得ることも可能である。

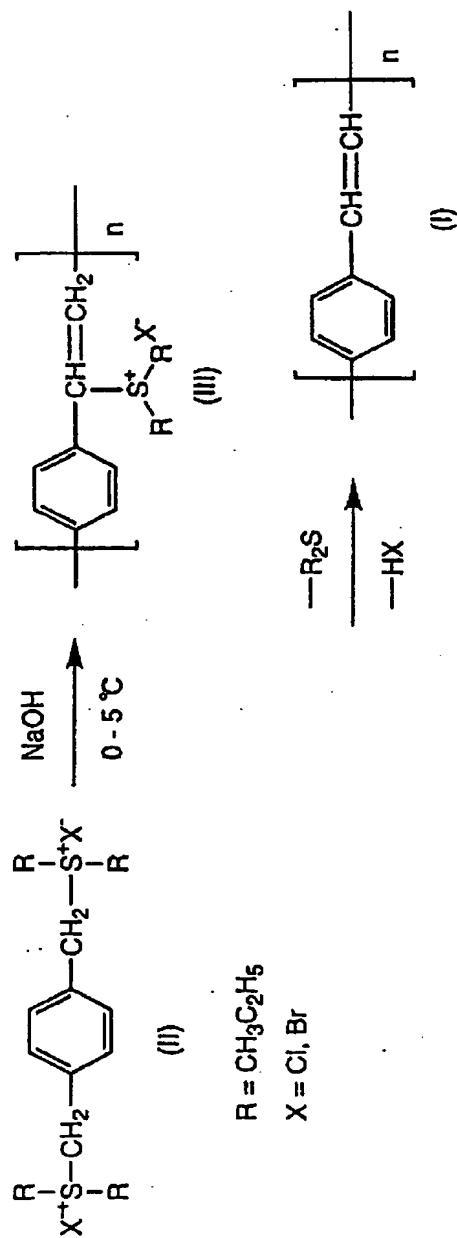
共役ポリマー膜は溶液加工または溶融加工可能な「前駆体」ポリマーを化学処理および／または熱処理することによって製造することができる。後者の前駆体ポリマーは引き続いで脱離反応によって共役ポリマーに転化する前に精製または所望の形状に前処理することができる。

前記の各種のPPV誘導体膜は、適當なスルホニウム前駆体を使用することにより同様にして有機EL構造体上に形成することができる。

25 一般に、好ましくは、スルホニウム塩前駆体（II）よりも有機溶媒に対する溶

解度が高いポリマー前駆体を用いるのが有利な場合がある。アルコキシ基（通常メトキシ）あるいは、ピリジニウム基のような親水性の低い基によって前駆体中のスルホニウム部を置き換えることにより、有機溶媒に対する溶解度を高めることができる。

- 5 代表的には、ポリ（フェニレンビニレン）の膜は、下記に示すような反応式に基づいた方法により、電極、必要によりホール注入層、電子注入層等が成膜された基板上に形成することができる。



スルホニウム塩単量体 (II) は、水溶液、水エタノール混合液、若しくはメタノール中で前駆体ポリマー (III) に合成される。そのようなプレポリマー (II I) の溶液は、ホトレジスト処理のために半導体産業で用いられている一般的なスピンコーティング技術により基板上に形成することができる。また、この他に  
5 キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等によっても成膜することができる。次に、得られた前駆体ポリマー (III) 膜は、通常 20 0°C から 350°C の温度に加熱することによりポリ (フェニレンビニレン) (I) に転化される。

単量体 (II) の化学合成、その前駆体 (III) への重合、そして PPV への熱転化のために必要な詳細な条件は、文献、例えば、D. D. C. Bradley による J. Phys. D (Applied Physics), 20, 1389 (1987) および J. D. Stenger Smith, R. W. Lenz と G. Wegner による Polymer, 30, 1048 (1989) に記載されている。

ポリ (フェニレンビニレン) 膜の膜厚は、好ましくは 0.1 nm ~ 10 μm、より好ましくは 0.5 nm ~ 1 μm、特に 10 ~ 500 nm である。これらの PPV 膜は、ごくわずかにホールしかみられない。PPV 膜は、約 2.5 eV (500 nm) の半導体エネルギーギャップを有する。PPV 膜は、強く、室温で酸素とはほとんど反応せず 300°C を超過する温度で空気以外に安定である。

前駆体ポリマーの離脱する基を改質して、脱離反応がさらに別の中間構造を生ずることなく单一反応によって進行することを確実にすることで、材料の秩序化の向上を図ることができる。従って、例えば、n-ジアルキルスルホニウム成分をテトラヒドロチオフェニウム成分に置き換えることができる。後者の成分はジアルキルスルフィドに見られるようにアルキルメルカプタンに分解することなく单一の離脱基として脱離する。ここに述べる例において、使用する前駆体ポリマーはジアルキルスルホニウム成分をジメチルスルフィドおよびテトラトリエプロチオフェン (tetratryebrothiophene) として選択したものを共に含む。これら

の前駆体は共に有機EL素子に使用するのに好適なPPV膜を生じる。

上記以外で、共役ポリマーの膜を形成する好ましい材料としては、ポリ(フェニレン)である。

この材料は、5、6-ジヒドロキシシクロヘキサー1、3-ジエンの生化学的  
5 に合成される誘導体を出発物質として製造することができる。これらの誘導体は、  
ラジカル開始剤を使用することによって重合して单一溶媒に溶ける前駆体ポリマーと  
10 することができる。このポリ(フェニレン)の製造は、Ballardet al. J. Chem. Comm. 954 (1983)により詳細に記載されている。

ポリマー前駆体溶液は、基板上に薄い膜としてスピンドルコートされ、そしてその  
15 後通常例140°Cから240°Cの範囲で熱処理されて共役ポリ(フェニレン)ポリマーに転換される。

ビニル若しくはジェン単量体を用いる共重合もまたフェニレンコポリマーを得  
10 るようを行うことができる。

共役ポリマー膜を形成するために使用することができるさらに別の種類の材料  
15 は、主共役鎖に結合した巨大な側鎖基の存在によって、あるいは共役ポリマーを  
その1つまたはそれ以上の成分が非共役である共重合体構造に組み入れることに  
によってそれ自体溶液加工可能であるかまたは溶融加工可能であるかのいずれかで  
ある共役ポリマーが好ましい。例えば、前者の例には以下のものがある。

(a) ポリ(4、4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPV] は、両  
20 方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されているアリーレンビニレンポリ  
マーである。それは、普通の有機溶媒に溶けるので薄い膜を形成できる。

(b) ポリ(1、4-フェニレン-1-フェニルビニレン)とポリ(1、4-フェニレンジフェニルビニレン)ポリマーはPPVの類似物質であり、それぞれ1  
25 つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々  
有機溶媒に溶け、キャストまたはスピンドルコートされて薄膜となる。

(c) 普通の有機溶媒中で溶液加工可能であり、また、長いアルキル序列（アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い）に関しては、溶融加工も可能であるポリ（3-アルキルチオフェン）ポリマー（アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のいずれか1つ）。

(d) ポリ（3-アルキルピロール）ポリマーはポリ（3-アルキルチオフェン）ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ（2、5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン）ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ（フェニルアセチレン）は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は可溶性にされる。

ポリマーの必要な加工性を得、基板（電極、および必要な機能性薄膜が成膜されたもの）上へ均一な薄膜の形成を容易にするために共役ポリマーと他のポリマーとのポリマーブレンドを形成するのが適している場合もある。

共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いるとき、前記共役ポリマーの膜を組み入れる電界発光素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパーコレイションしきい値と同じかそれ以上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

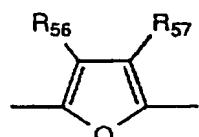
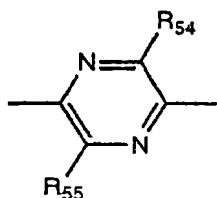
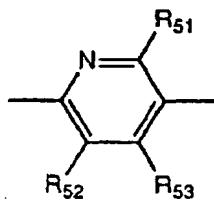
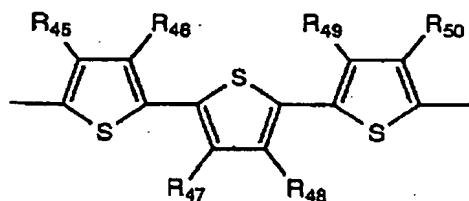
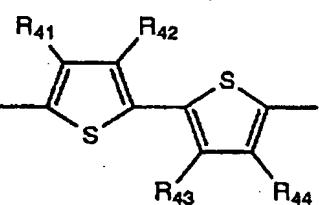
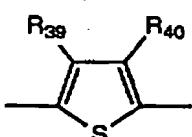
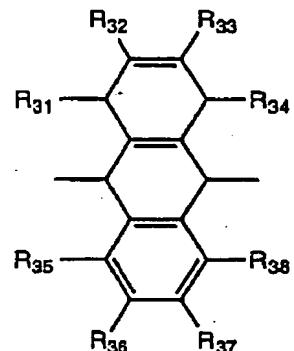
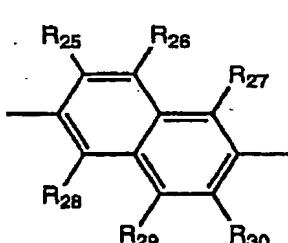
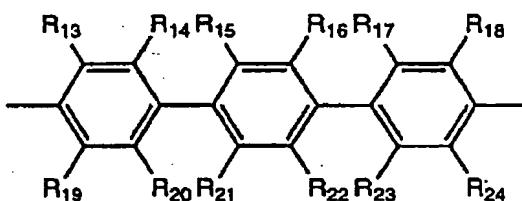
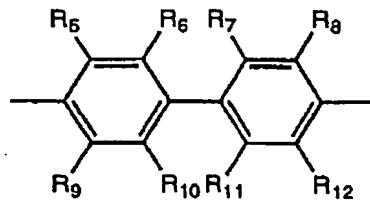
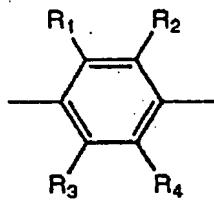
発光層は、異なったバンドギャップおよび／または多数電荷種を有するポリマー層を有する複合層として形成されているので、例えば、ホール／電子注入層から発光層、あるいは発光層内の特定の領域への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の連続析出によって形成することができる。種々の膜がスピンまたはドローコーティングによって共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が不溶性にされるので、その後の層をこの先に付着された膜を溶解することなく同様に付与することができる。

さらに、発光層に用いられる共役高分子としては、熱重合工程を要しないものとして下記のものを用いることができる。

すなわち、溶媒可溶な共役系高分子であって、この共役高分子の数平均分子量は $10^3 \sim 10^7$ であり、この共役高分子は共役結合が連続した構造であり、この共役高分子は互いに異なる2種有以上の繰り返し単位を有し、それぞれの繰り返し単位は少なくとも1つの共役結合を有し、この共役高分子の薄膜における吸収スペクトルのピーク波長と蛍光スペクトルのピーク波長の差が120nm以上であるものである。それぞれの繰り返し単位からなるホモポリマーにおける光学吸収端エネルギーが最小である繰り返し単位が、共役系高分子中に0.01モル%以上で40モル%以下含まれるものがさらに好ましい。ここで、数平均分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

共役系高分子蛍光体は、蛍光の量子収率が高い共役系高分子蛍光体を得る観点から、下記の(1)～(3)で示される繰り返し構造を含む共役系高分子が好ましい。さらに、好ましくは下記の(4)または(5)で示されるビニレン基とアリール基または複素環化合物基が交互に結合された繰り返し構造を含む共役系高分子である。

本発明の共役系高分子の繰り返し単位としては下記化10に示す2価の芳香族化合物基またはその誘導体基、2価の複素環化合物基またはその誘導体基、

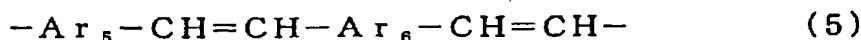
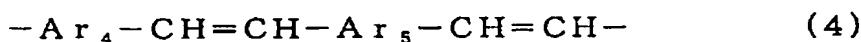


( $R_1 \sim R_5$  は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 18 のアリール基およびアリーリルオキシ基；ならびに炭素数 4 ~ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

5 下記式 (1) ~ (5) に示す 2 個の芳香族化合物基またはその誘導体基とビニレン基が結合した基、2 個の複素環化合物基またはその誘導体基とビニレン基が結合した基などが例示される。



(式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ は互いに異なり、それぞれビニレン基と連続した共役結合を形成するアリーレン基又は 2 個の複素環化合物基で、かつ $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ の少なくとも 1 つは、炭素数 4 以上 22 以下のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数 6 以上 60 以下のアリール基およびアリルオキシ基、並びに炭素数 4 以上 60 以下の複素環化合物基から選ばれた少なくとも 1 種の置換基を少なくとも 1 個有するアリーレン基又は複素環化合物基である。)



20 (式中、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ は互いに異なり、それぞれビニレン基と連続した共役結合を形成するアリーレン基又は 2 個の複素環化合物基で、かつ $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ の少なくとも 1 つは、炭素数 4 以上 22 以下のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数 6 以上 60 以下のアリール基およびアリルオキシ基、並びに炭素数 4 以上 60 以下の複素環化合物基から選ばれた少なくとも 1 種の置換基を少なくとも 1 個有するアリーレン基又は複素環化合物基であ

る。)

これらのなかでフェニレン基、置換フェニレン基、ビフェニレン基、置換ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、置換ナフタレンジイル基、アントラセンー9, 10-ジイル基、置換アントラセンー9, 10-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、置換ピリジン-2, 5-ジイル基、チエニレン基および置換チエニレン基が好ましい。さらに好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、チエニレン基である。

ここで、置換基について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。また、炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、メチルチオ基、エチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>は炭素数1～12であることを示す。)、4-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジリル基などが例示される。

これらから選んだ繰り返し単位からなる共役高分子であって、薄膜における吸収スペクトルのピーク波長と蛍光スペクトルのピーク波長の差が120nm以上である場合に、高い蛍光の量子収率の発光材料を得ることができる。

さらに、これらの繰り返し単位から選んだ共役系高分子であって、光学吸収端エネルギーが最小である繰り返し単位が0.01モル%以上で40モル%以下で含まれている共重合体がより好ましい。これらの繰り返し単位から、ホモポリマーとした場合の光学吸収端エネルギーの差が0.05eV以上あるものを選ぶと、特に高い蛍光の量子収率の発光材料を得ることができるので好ましい。このためには、少なくとも2種類以上の異なる化学構造から選ばれることが必要である。

さらに、上記に示したAr<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>が同一の化学構造でないものから選ばれることが好ましい。また、光吸収端エネルギーが0.05eV以上異なる繰り返し単位としては、Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>が置換基を有する場合には、その置換基の少なくとも1つをアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基または炭素数4以上の複素環化合物基とするか、またはAr<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>のうち一つまたは二つを複素環化合物基であるものから選んだものが例示される。

さらに、上記Ar<sub>4</sub>, Ar<sub>5</sub>, Ar<sub>6</sub>の場合は、Ar<sub>4</sub>, Ar<sub>5</sub>, Ar<sub>6</sub>は互いに異なり、かつそれらが置換基を有する場合その置換基の少なくとも1つをアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基または炭素数4以上の複素環化合物基とすることにより、またはAr<sub>4</sub>とAr<sub>6</sub>の一方を複素環化合物基とすることにより、高い蛍光収率を示す共役系高分子を得ることができる。

なお、共役系高分子は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。

また、本発明の高分子蛍光体に対する好ましい溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に 0. 1 wt%以上溶解させることができる。溶媒への溶解性等、成膜性のよい重合体を得るためにには、 $A_{r_1}$ ,  $A_{r_2}$ ,  $A_{r_3}$ の組合せ、または $A_{r_4}$ ,  $A_{r_5}$ ,  $A_{r_6}$ の組み合わせのうちで、少なくとも1つが炭素数4～22のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基；炭素数6～60のアリール基もしくはアリールオキシ基；または炭素数4～60の複素環化合物基を置換基として1個以上核置換されたアリール基または複素環化合物基であることが好ましい。

これらの置換基としては以下のものが例示される。炭素数4～22のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。また、炭素数4～22のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4- $C_1$ ～ $C_{12}$ アルコキシフェニル基 ( $C_1$ ～ $C_{12}$ は炭素数が1～12のいずれかの数であることを示す。)、4- $C_1$ ～ $C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

これら置換基の選定には前述したように繰り返し単位がそのホモポリマーにおいて光学吸収端エネルギーの差が0.05 eV以上になるように選ぶことが好ましい。また、溶解性の高い共重合体を得る観点から、これらの置換基を有する繰り返し単位の高分子中の含有量は5～100モル%であり、好ましくは15～150モル%である。

本発明の重合体の重合度は特に限定されず、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数で好ましくは3～10000、さらに好ましくは3～3000、特に好ましくは4～2000である。

有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の重合体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけによく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

本発明の共重合体の代表的なものは、アリーレンビニレン系共重合体であり、その合成法としては特に限定されないが、例えば特開平1-254734号公報、特開平1-79217号公報等に記載されている方法と同様な方法を用いて共重合体を得ることができる。すなわち、例えば相当する2種類以上のビス(ハロゲン化メチル)化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジエチル-P-キシリレンジプロミド、2,5-ジヘプチルオキシ-P-キシリレンジプロミドおよびp-キシリレンジプロミドとをキシレン/第三級ブチルアルコール混合溶媒中、第三級ブトキシカリウムを用いて共重合させる脱ハロゲン化水素法をあげることができる。この場合、通常ランダム共重合体となるが、オリゴマーを利用すればブロック共重合体も得られる。

また、相当するビス(ハロゲン化メチル)化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジエチル-p-キシリレンジプロミドと2,5-ジヘプチルオキシ-P-キシリレンジプロミドをそれぞれN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリ

フェニルホスフインと反成させてホスホニウム塩を合成し、相当するジアルデヒド化合物、より具体的には、例えば、テレフタルアルデヒドを、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて重合させるWitting反応を挙げることができる。共重合体を得るために、2種類以上のジホスホニウム塩および／または2種類以上のジアルデヒド化合物を反応させてもよい。この他に、相当するスルホニウム塩をアルカリ存在下に重合させ、ついで脱スルホニウム塩処理を行うスルホニウム塩分解法などが例示される。また、これらの重合体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

10 本発明の発光材料を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に前述の重合体からなる発光材料が用いられておれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。例えば、該高分子蛍光体からなる発光層、もしくは該高分子蛍光体と電荷輸送材料（電子輸送材料とホール輸送材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに、発光層と電子注入電極の間に電子輸送材料を含有する電子輸送層および／または発光層とホール注入電極との間にホール輸送材料を含むホール輸送層を積層したものが例示される。

また、発光層や電荷輸送層は1層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該高分子蛍光体および／または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

本発明の重合体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料またはホール輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、ホール輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が、電子輸送材料としてはオキサジアゾール

誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体等が例示される。

具体的には、特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。ホール輸送材料としてはトリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、ホール輸送材料としては4,4-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送材料としては2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニニウムが好ましい。これらのうち、電子輸送性の化合物とホール輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

発光層と電極の間に有機材料の電荷注入層を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して有機の電荷注入層を形成することができる。また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1~40重量%であり、より好ましくは2~30重量%である。

本発明の高分子蛍光体と共に使用できる既知の発光材料としては特に限定され

ないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭5  
5 7-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

電極上に発光材料として上記重合体、または、この重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶液、混合液または溶融  
10 液を使用してスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が例示されるが、溶液または混合液をスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜するのが特に好ましい。

上記共役高分子蛍光体を用いた場合の発光層の膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには、  
15 10~500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200°C、好ましくは60~100°Cの温度で加熱乾燥することが望ましい。このような、加熱乾燥工程を必要とする場合、下記に示す無機の電荷注入層を電極との間に形成すること  
20 が好ましい。

本発明の有機EL素子は、上記発光層と、一対の電極との間に、無機絶縁性電荷注入層として少なくとも無機絶縁性電子注入層、無機絶縁性ホール注入層のいずれかを、好ましくはその双方を有する。これらの電荷注入層を有することにより効率よく発光層に電荷を注入することができ、所望のルミネッセンスが得られる。  
25

無機絶縁性電子注入層は、電子親和力3.5eV以下の酸化物を主成分とし、これに安定成分が添加されている。電子注入電極から発光層側へ効率よく電子を注入し、発光層側から電子注入電極へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。無機絶縁性電子注入層の伝導帯での仕事関数は3.5eV程度以下であり、バンドギャップは5～8eV程度となるので、電子注入電極から発光層へ効率よく電子を注入することができ、ホールの電子注入電極への移動を抑制することができる。この仕事関数は、下記の仕事関数調整成分により、適宜調整して用いることができる。また、耐候性、耐熱性等、無機材料の有するメリットと、発光波長や発光特性等、素子設計の自由度が大きいといった有機材料の有するメリットを併せ持った有機EL素子とすることができる。

無機絶縁性電子注入層の主成分は、電子親和力3.5eV以下、好ましくは0.8～3.5eVの酸化物である。また、大気中に放置した場合に吸湿性の少ない材料が安定していて好ましい。このような材料として、例えば、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)、酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)、酸化ルビジウム(Rb<sub>2</sub>O)、酸化セシウム(Cs<sub>2</sub>O)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)、酸化テルビウム(Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化トリウム(ThO<sub>2</sub>)を挙げることができる。これらの酸化物は1種または2種以上を用いることができる。

安定成分としては、大気中に放置しても吸湿性の非常に少ない酸化物、窒化物、炭化物が好ましく、特にシリコン(Si)および/またはゲルマニウム(Ge)の酸化物、窒化物、炭化物、またはこれらの2種以上の混合物が好ましい。これらを必要により主成分の酸化物に対して、それぞれSiO<sub>2</sub>、SiN(Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、SiC、GeO<sub>2</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Ge<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)、GeC換算で、好ま

しくは総計 50 mol%以下、特に 0.8~50 mol%含有することが好ましい。

前記酸化物、窒化物、炭化物を混合して用いる場合の混合比は任意である。

上記の各酸化物、窒化物、炭化物は、通常化学量論組成で存在するが、これから多少偏倚していてもよい。

- 5 仕事関数（電子親和力）、およびバンドギャップの値は、薄膜構造と薄膜を構成する物質で決められる。仕事関数は、光電子放射を応用したX線光電子分光法（XPS）等により、バンドギャップの値は分光法等により測定することができる。

無機絶縁性電子注入層の形態としては、非晶質薄膜、またはこれらの積層薄膜  
10 である。

無機絶縁性電子注入層の厚みとしては、特に制限はないが、0.2~10 nm、特に 1~10 nm程度が好ましい。

上記の無機絶縁性電子注入層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法  
15 が好ましい。

無機絶縁性電子注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えば Ar, Ne, Xe, Kr 等が使用できる。また、必要により N<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加え O<sub>2</sub>を 1~99 %程度混合してもよい。ターゲットとしては上記酸化物を用い、1元または多元スパッタとすればよい。

スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できるが、特にRFスパッタが好ましい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで 0.1~10 W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レート  
25 は 0.5~10 nm/min、特に 1~5 nm/min の範囲が好ましい。

成膜時の基板温度としては、室温（25°C）～150°C程度である。

無機絶縁性ホール注入層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とする。

また、好ましくは、



と表したとき、

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0.2 \leq y \leq 1.99$$

である。yは、より好ましくは0.5以上、さらには0.7以上、特に0.8以上、さらには1.0以上、また1.6以上であることが好ましく、より好ましくは1.9以下、さらには1.8以下であることが好ましい。無機絶縁性ホール注入層は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。yがこれより大きく、酸素空位が少なくとも、yがこれより小さく、酸素空位が多くてもホール注入能が低下し、輝度が低下してくる。

15      無機絶縁性ホール注入層は、仕事関数4.5～5.5eVの元素を含有していてもよい。仕事関数4.5～5.5eVの元素としては、例えばFe、Ni、Cu、Ru、GeおよびSnのいずれか1種、または2種以上を例示することができる。中でも、Sn、Ni、Cuを含有することが好ましい。含有量は10at%以下、好ましくは0.1～10at%、特に0.5～5at%であることが好ましい。含有量がこれ以上になるとホール注入機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、混合比は任意であり、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

無機のホール注入層は、さらに、窒素および／または炭素を、Nおよび／またはC換算で、30at%以下、好ましくは0.5～20at%、特に5～10at%含有していてもよい。含有量がこれ以上になるとホール注入機能が低下してくる。

25      通常、窒素および／または炭素は上記Siおよび／またはGeの化合物の形で含

有されている。

無機絶縁性ホール注入層には、他に、不純物として、スパッタガスに用いるN<sub>e</sub>、A r、K r、X e等を合計1 0at%以下含有していてもよい。

なお、ホール注入層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなく  
5 てもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。この場合は、有機層  
(発光層) 界面側が酸素プアであることが好ましい。

無機絶縁性ホール注入層は、通常、非晶質状態である。

無機絶縁性ホール注入層の膜厚としては、特に制限はないが、0. 5～1 0 nm、  
特に1～5 nm程度が好ましい。 $(S i_{1-x}G e_x) O_y$ において $0. 2 \leq y < 1$ で  
10 ある場合、膜厚を特に1～1 0 nm、さらには2～5 nmとすることが好ましい。ホ  
ール注入層がこれより薄くても厚くても、ホール注入を十分には行えなくなっ  
くる。

上記の無機絶縁性ホール注入層の製造方法としては、スパッタ法、E B蒸着法、  
プラズマCVD法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えら  
15 れるが、スパッタ法が好ましい。

無機絶縁性ホール注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタ  
ガスの圧力は、0. 1～1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ  
装置に使用される不活性ガス、例えばA r、N e、X e、K r等が使用できる。  
また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパ  
20 ッタガスに加えO<sub>2</sub>を1～9 9 %程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。  
ターゲットとしては上記酸化物を用い、1元または多元スパッタとすればよい。

スパッタ法としてはR F電源を用いた高周波スパッタ法や、D C反応性スパッタ  
法等が使用できるが、特にR Fスパッタが好ましい。スパッタ装置の電力とし  
ては、好ましくはR Fスパッタで0. 1～1 0 W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜  
25 レートは0. 5～1 0 nm/min、特に1～5 nm/minの範囲が好ましい。成膜時の

基板温度としては、室温（25°C）～150°C程度である。

また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、窒素を混入する場合、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O等が挙げられ、炭素を混入する場合、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CO等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、

5 2種以上を混合して用いてもよい。

本発明の有機EL素子は、無機のホール注入層、無機の電子注入層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった10 無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダーダクスピットの発生を抑えることができる。

また、本発明の有機EL素子は、上記無機絶縁性電子注入層、無機絶縁性ホール注入層に代えて、有機材料からなる電子注入層、ホール注入層を設けてもよい。この場合、電子注入層、ホール注入層のいずれか一方を、有機材料で形成し、他15 方は無機絶縁性電子注入層、無機絶縁性ホール注入層とする。また、発光層の形成に、加熱重合工程を要する場合、高温側では300°C程度までの加熱を行うことから、発光層より下層に位置する部分を無機絶縁性電子注入層または無機絶縁性ホール注入層とするとよい。

有機材料からなる電子注入層、およびホール注入層には、下記の電子注入輸送20 性材料、ホール注入輸送性材料を用いることが好ましい。

電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

25 電子注入輸送性化合物は、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq

3) 等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

5 また、発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が200°C以上、より好ましくは300°C以上、特に350°C以上の電子注入輸送性化合物が好ましい。

ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

また、発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が200°C以上、より好ましくは300°C以上、特に350°C以上のホール注入輸

送性化合物が好ましい。このような化合物としては、例えばポリアニリン等が挙げられる。

有機のホール注入層の厚さおよび電子注入層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常 5 ~ 500 nm 程度、特に 10 ~ 30  
5 nm とすることが好ましい。ホールまたは電子の注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は 1 nm 以上、輸送層は 1 nm 以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で 500 nm 程度、輸送層で 500 nm 程度である。

有機のホール注入輸送層、電子注入層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が 0.2 μm 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が 0.2 μm を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電子、ホールの注入効率も著しく低下する。

真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup> Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は 0.01 ~ 1 nm/sec 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1 層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub> 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100 ppm 以下、より好ま

しくは 10 ppm 以下、特には 1 ppm 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常 0. 1 ppm 程度である。

封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が 1 ~ 20 μm、より好ましくは 1 ~ 10 μm、特に 2 ~ 8 μm が好ましい。このような直径のものは、粒長 100 μm 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に 2 ~ 8 μm の範囲が好ましい。

スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは 0. 01 ~ 3 0 wt%、より好ましくは 0. 1 ~ 5 wt% である。

接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に

限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、

5 GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

10 さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレーにすることができる。

基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

15 色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

20 また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

25 蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波

長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用

5 いればよい。

バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

10 光吸收材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸收材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

15 本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30V程度とされる。

本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1／ホール注入電極2／無機絶縁性ホール注入層3／発光層4／電子注入電極6とが順次積層された構成としてもよいし、図2に示すように、基板1／ホール注入電極2／無機絶縁性ホール注入層3／発光層4／無機絶縁性電子注入層5／電子注入電極6とが順20 積層された構成としてもよい。また、図3に示すように、基板1／ホール注入電極2／発光層4／無機絶縁性電子注入層3／電子注入電極6とが順次積層された構成としてもよい。さらには、無機絶縁性ホール注入層と、無機絶縁性電子注入層を設けるときには、いずれかを有機材料のホール注入層、電子注入層としてもよい。また、上記の積層順を逆にした、いわゆる逆積層構成としてもよい。これらは、たとえば、ディスプレーの仕様や作製プロセス等により、適宜選択し使

用される。図1～3において、ホール注入電極2と電子注入電極6の間には、駆動電源Eが接続されている。

また、上記発明の素子は、電極層／無機物層（無機絶縁性ホール注入層、無機絶縁性電子注入層）および発光層／電極層／無機物層および発光層／電極層／無機物層および発光層／電極層・・・と多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

## 10 実施例

### <実施例1>

ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

この基板上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネットロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、スパッタ装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

次いで、ターゲットにSiO<sub>2</sub>を用い、無機絶縁性ホール注入層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:100sccm、O<sub>2</sub>:10sccmで、基板温度25℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm<sup>2</sup>とした。成膜したホール注入層の組成は、SiO<sub>1.1</sub>であった。

10～25gのメタノールにつき1gのポリマー濃度のPPVの前駆体メタノール溶液を前記の無機絶縁性ホール注入層が形成された基板にスピンドルコートした。すなわち、基板の全表面にポリマー溶液を塗布し、次にその上面を水平

に保持して 500 r.p.mまでの速度に回転させてコーティングした。

次に、得られた基板とポリマー前駆体層を真空オーブン中、300°Cの温度で 12時間加熱した。この熱処理によって、前駆体ポリマーは PPVに変換された。得られた PPV膜は 100~300 nmの厚さであった。

5 次いで、スパッタ装置に移し、スパッタ法にて、AlLi (Li : 6 at%) を 1 nmの厚さに蒸着し、続けて Alを 200 nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極とし、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に空气中で、電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、AlLi / Al電極側をマイナスにバイアスした場合、  
10 電流は、電圧の増加とともに増加し、通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、繰り返し発光動作をさせても、輝度の低下はみられなかった。

#### <実施例 2 >

実施例 1において、無機絶縁性ホール注入層を形成することなく、ITO電極上に直接 PPV膜を形成した。

15 次いで、スパッタ装置に移し、ターゲットに、酸化カリウム ( $K_2O$  : 電子親和力 2.0 eV) に対して酸化シリコン ( $SiO_2$ ) を 5 mol% 混合したものを用い、無機電子注入層を 1 nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度 25°C、スパッタガス Ar に  $O_2$  を 1 : 1 となるように混合し、成膜レート 1 nm/min、動作圧力 0.5 Pa、投入電力 5 W/cm<sup>2</sup>とした。

20 その後実施例 1と同様にして、電子注入電極および補助電極を形成し有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子を実施例 1と同様にして評価したところ、実施例 1と同様な結果が得られた。

#### <実施例 3 >

25 実施例 1において、PPV膜形成後に実施例 2の無機絶縁性電子注入層を形成

した他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。

得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

<実施例 4 >

5 実施例 1 において、無機絶縁性ホール注入層の主成分の組成を、 $\text{SiO}_{1.7}$ から、 $\text{SiO}_{0.8}$ 、 $\text{SiO}_{1.8}$ 、 $\text{GeO}_{1.8}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{1.6}$ に代えても、実施例 1 とほぼ同等の結果が得られた。

<実施例 5 >

10 実施例 1 において、無機絶縁性ホール注入層の主成分に Fe、Ni、Cu、Ru、Ge および Sn のいずれか 1 種、または 2 種以上を 0.5 ~ 1.0 at% 程度添加した他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、実施例 1 とほぼ同等の結果が得られた。

<実施例 6 >

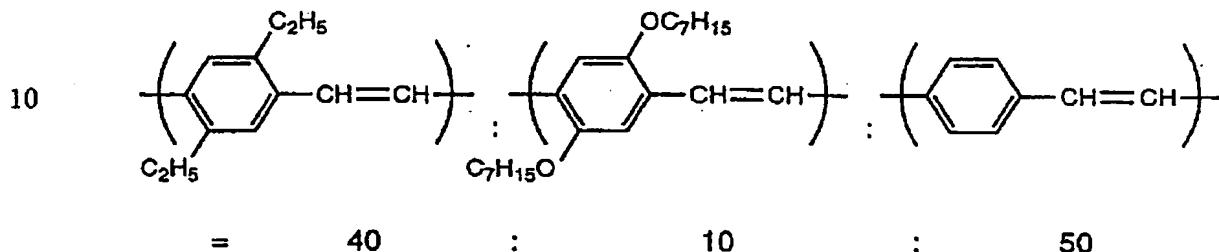
15 実施例 1 において、無機絶縁性ホール注入層の主成分に N および / または C を 0.1 ~ 3.0 at% 程度添加した他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、実施例 1 とほぼ同等の結果が得られた。

<実施例 7 >

(高分子蛍光体の合成)

20 2, 5-ジエチル-p-キシリレンジプロミドを、N, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスфинと反応させてホスホニウム塩 (A) を合成した。また、2, 5-ジヘプチルオキシ-p-キシリレンジプロミドを、N, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスфинと反応させてホスホニウム塩 (B) を合成した。得られた 2 種類のホスホニウム塩 (A) 4.1 重量部、(B) 1.0 重量部と、テレフタルアルテヒド 0.8 重量部とを、エチルアルコ

ールに溶解させた。0.8重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解し、これにエタノールを加え再沈生成した。これを5減圧乾燥して、重合体0.35重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される、高分子蛍光体1の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。



15 この高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $5.0 \times 10^3$ であった。高分子蛍光体1の構造については赤外吸収スペクトルにおいて、960 cm<sup>-1</sup>のビニレン基、1520 cm<sup>-1</sup>のフェニレン基、1100 cm<sup>-1</sup>のエーテル基、2860 cm<sup>-1</sup>のアルキル基の吸収を確認した。また、クロロホルム-dを溶媒として<sup>1</sup>H-NMRを測定し、フェニレンビニレン基のH (6.5~8.0 ppm付近)、ヘプチルオキシ基の-OCH<sub>2</sub>-のH (3.5~4.0 ppm付近)、エチル基の-CH<sub>2</sub>-のH (2.5 ppm付近)を確認した。これらの強度比から計算される繰り返し単位のモル比が、上記のモノマーの仕込み比から計算される値とほぼ一致した。

実施例1および3において、PPV膜の形成に、上記高分子蛍光体1の1.0 wt%クロロホルム溶液を用いた他は、実施例1、3と同様にして有機EL素子を

得た。発光層形成時の条件としては、上記溶液をディッピング法にて 50 nm の膜厚に成膜し、これを減圧下 80 °C で 1 時間乾燥した。

得られた有機EL素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、実施例 1, 3 と同様な結果が得られた。

5

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 一対のホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関する有機層とを有し、
- 5 前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、この発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入層を有する有機EL素子。
2. 前記無機絶縁性ホール注入層は、主成分の酸化物が
- 10  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_y\text{O}_z$  と表したときに、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.99$  である請求の範囲第1項記載の有機EL素子。
- 15 3. 前記無機絶縁性ホール注入層は、前記主成分に加えて仕事関数4.5~5.5 eVの酸化物を含有する請求の範囲第1項または第2項記載の有機EL素子。
4. 前記無機絶縁性ホール注入層は、さらに炭素および/または窒素を、前記主成分に対して30 at%以下含有する請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の有機EL素子。
- 20 5. 一対のホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関する有機層とを有し、前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、この発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子注入層を有する有機EL素子。
- 25 6. 前記無機絶縁性電子注入層は、

電子親和力3.5eV以下の金属酸化物を主成分とし、これにシリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物、窒化物、炭化物の1種または2種以上を含有する請求の範囲第5項記載の有機EL素子。

7. 請求の範囲第2項～第4項のいずれかに記載の無機絶縁性ホール注入層を有する請求の範囲第5項または第6項記載の有機EL素子。

1/3

FIG. 1

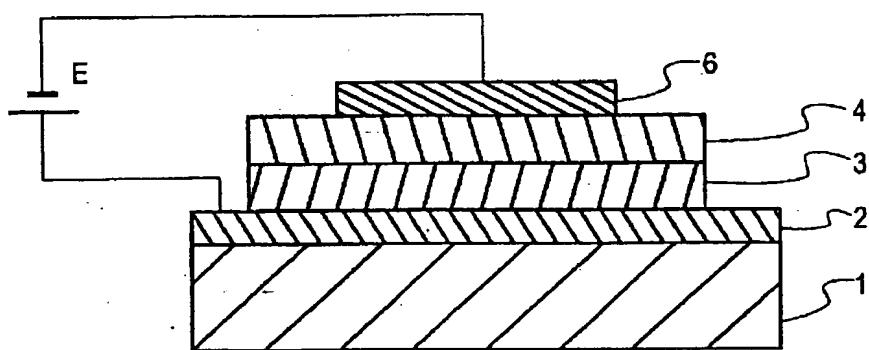
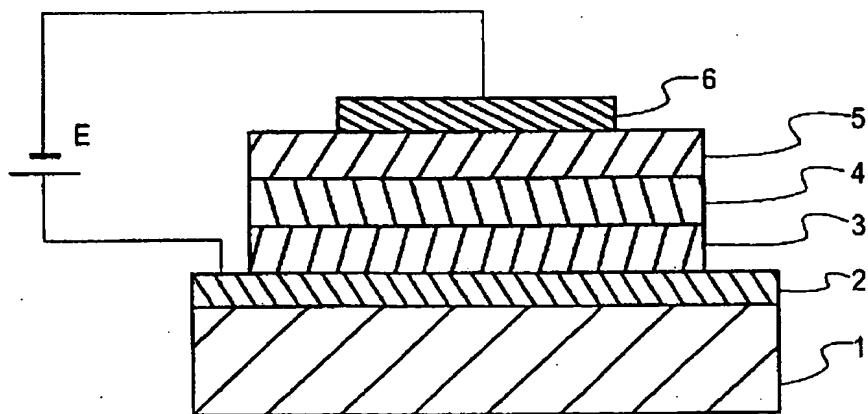


FIG. 2



2/3

FIG. 3

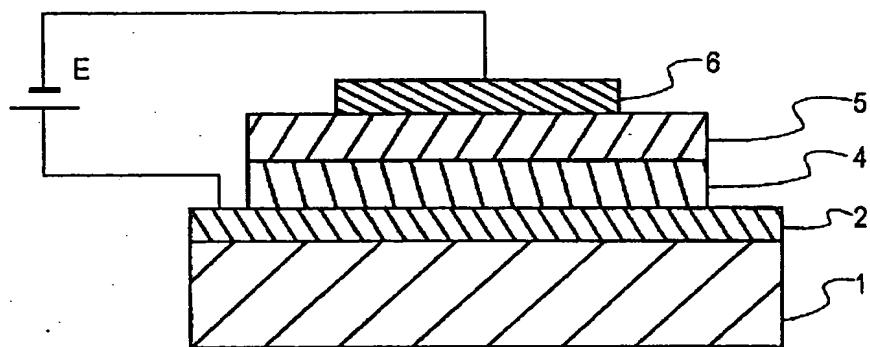
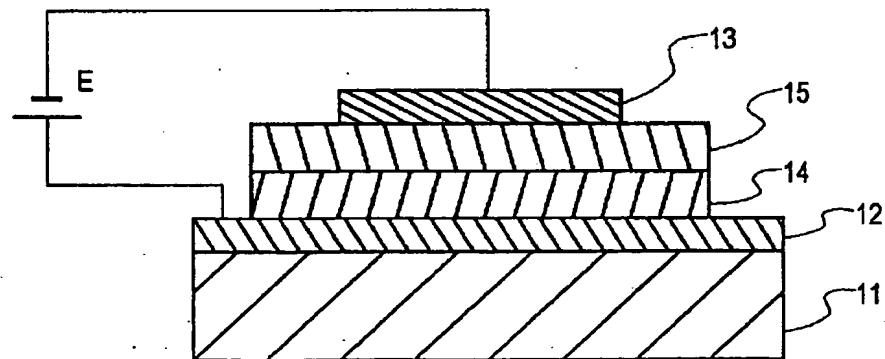


FIG. 4

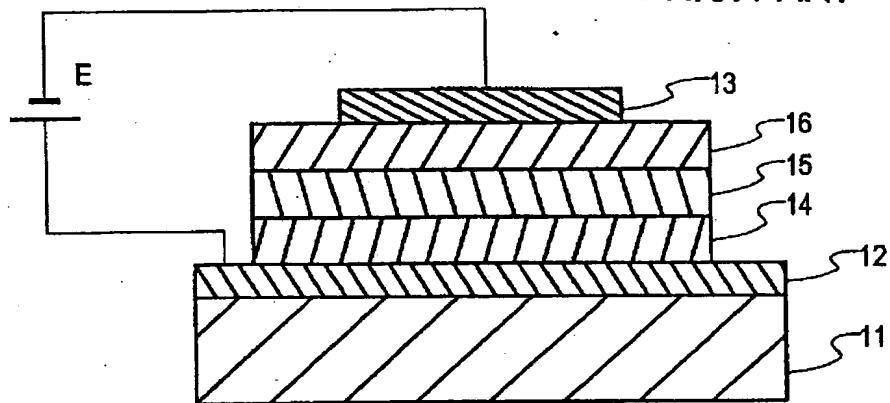
PRIOR ART



3/3

FIG. 5

PRIOR ART



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/00-33/28, G03G5/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 8-288069, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Full text (Family: none)	1, 5, 7 2-4, 6
Y A	JP, 10-92577, A (Cambridge Display Technology Ltd.), 10 April, 1998 (10. 04. 98), Column 1, line 1 to column 2, line 35 ; Fig. 2 & WO, 9013148, A1 & EP, 423283, B1	1, 5-7 2-4
Y	JP, 10-125474, A (TDK Corp.), 15 May, 1998 (15. 05. 98), Full text (Family: none)	5, 6
Y	JP, 5-3080, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 8 January, 1993 (08. 01. 93), Full text (Family: none)	5

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 1999 (23. 08. 99)Date of mailing of the international search report  
14 September, 1999 (14. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03390

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-17574, A (Pioneer Electronic Corp.), 17 April, 1997 (17. 04. 97), Full text ; Fig. 1 & EP, 740489, A1 & US, 5739635, A	5
Y	JP, 6-163158, A (Pioneer Electronic Corp.), 10 June, 1994 (10. 06. 94), Column 2, lines 15 to 27 & US, 5457565, A	5
P, Y P, A	JP, 10-340787, A (Sharp Corp.), 22 December, 1998 (22. 12. 98), Full text (Family: none)	5 6
A	JP, 5-343183, A (Hitachi,Ltd.), 24 December, 1993 (24. 12. 93), Full text (Family: none)	1
P, A	JP, 11-500574, A (The Ohio State University), 12 January, 1999 (12. 01. 99), Page 11, line 6 to page 18, line 13 ; Fig. 4 & WO, 9629747, A1 & AU, 690446, B2	1-7
A	JP, 58-73994, A (Konica Corp.), 4 May, 1983 (04. 05. 83), Page 1, lower left column, lines 6 to 11 (Family: none)	2

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H05B 33/22, H05B 33/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H05B 33/00-33/28, G03G 5/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 8-288069, A (三洋電機株式会社) 1. 11月. 1996 (01.11.96) 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 7 2-4, 6
Y A	JP, 10-92577, A (ケンブリッジ テクノロジー リミテッド) 10. 4月. 1998 (10.04.98) 第1欄1行-第2欄35行, 第2図 &WO, 9013148, A1 & EP, 423283, B1	1, 5-7 2-4
Y	JP, 10-125474, A (ティーディーケイ株式会社) 15. 5月. 1998 (15.05.98) 全文 (ファミリーなし)	5, 6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23. 08. 99

## 国際調査報告の発送日

14.09.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

今関 雅子



3 X 9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3372

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03390

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P, 5-3080, A (出光興産株式会社) 8. 1月. 1993 (08.01.93) 全文 (ファミリーなし)	5
Y	J P, 9-17574, A (バイオニア株式会社) 17. 4月. 1997 (17.04.97) 全文, 第1図 &EP, 740489, A1 &US, 5739635, A	5
Y	J P, 6-163158, A (バイオニア株式会社) 10. 6月. 1994 (10.06.94) 第2欄15行-27行 &US, 5457565, A	5
P, Y P, A	J P, 10-340787, A (シャープ株式会社) 22. 12月. 1998 (22.12.98) 全文 (ファミリーなし)	5 6
A	J P, 5-343183, A (株式会社日立製作所) 24. 12月. 1993 (24.12.93) 全文 (ファミリーなし)	1
P, A	J P, 11-500574, A (シ・オ・ハ・付・ス・テ・ユ・バ・シ・テイ) 12. 1月. 1999 (12.01.99) 第11頁6行-第18頁13行, 第4図 &WO, 9629747, A1 &AU, 690446, B2	1-7
A	J P, 58-73994, A (小西六写真工業株式会社) 4. 5月. 1983 (04.05.83) 第1頁左下欄6行-11行 (ファミリーなし)	2